

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication : **2 784 110**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **98 12476**

⑤① Int Cl⁷ : C 08 F 2/24, C 08 F 4/42, 110/02

①⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 06.10.98.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 07.04.00 Bulletin 00/14.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *ELF ATOCHEM SA Société anonyme*
— FR.

⑦② Inventeur(s) : TOMOV ATANAS, SPITZ ROGER,
SAUDEMONT THIERRY et DRUJON XAVIER.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ PROCÉDE DE POLYMERISATION DES OLEFINES EN PRESENCE D'EAU.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de polymérisation
d'au moins une oléfine en présence d'au moins un cataly-
seur comprenant au moins un enchaînement E - M - X dans
lequel E représente un atome d'oxygène ou de soufre, M re-
présente un atome de nickel ou de palladium ou de platine,
X représente un atome de phosphore, d'arsenic ou d'anti-
moine, dans un milieu comprenant une phase liquide conti-
nue laquelle comprend plus de 30 % en poids d'eau. Le
procédé peut mener à un latex d'un polymère d'au moins
une oléfine.

FR 2 784 110 - A1



PROCEDE DE POLYMERISATION DES OLEFINES EN PRESENCE D'EAU.

L'invention concerne un procédé de polymérisation d'au moins une
5 oléfine en présence d'au moins un catalyseur comprenant au moins un
enchaînement $E - M - X$ dans lequel E représente un atome d'oxygène
ou de soufre, M représente un atome de nickel ou de palladium ou de
platine, X représente un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine,
dans un milieu comprenant une phase liquide continue laquelle comprend
10 plus de 30 % en poids d'eau. La phase liquide comprenant plus de 30 %
en poids d'eau est par la suite appelée "phase aqueuse".

La polymérisation des oléfines par catalyse Ziegler fait
habituellement intervenir des composés (catalyseurs et cocatalyseurs) très
hydrolysables, voire pyrophoriques, et il est souhaitable de pouvoir mettre
15 en œuvre des catalyseurs moins délicats à manipuler, convoier et
stocker. Par ailleurs, il existe un besoin en procédés de polymérisation
dans l'eau, l'eau étant un des composés les plus faciles d'accès et un
solvant préféré de nombreuses applications (revêtements, adhésifs par
exemple).

20 Des catalyseurs au nickel ont été décrits pour fonctionner dans
des milieux essentiellement organiques, comme dans les documents
suivants : US 4,711,969, US 5,030,606.

Le procédé selon l'invention fait intervenir un catalyseur
comportant au moins un atome de nickel ou de palladium ou de platine et
25 fait intervenir une forte proportion d'eau.

Le procédé selon l'invention répond aux problèmes sus-
mentionnés et mène à une polyoléfine avec une forte productivité dans un
milieu riche en eau. De plus, le procédé selon l'invention ne nécessite pas
l'usage d'un cocatalyseur capable d'activer le métal du catalyseur.

30 L'invention ouvre de plus une voie originale d'accès à des latex de
polyoléfines.

Dans le catalyseur auquel l'invention fait appel, l'enchaînement
 $E - M - X$ fait de préférence partie d'un cycle à cinq atomes dont deux
sont des atomes de carbone liés entre eux par une double liaison.

35 Généralement, le métal M est lié avant son introduction dans le
milieu de polymérisation à un ligand L. Ce ligand L a surtout pour fonction
de stabiliser la structure du catalyseur avant son utilisation et faciliter son
stockage et sa manipulation. Avant ou lors de la polymérisation, un

composé captureur est mis en présence du catalyseur de façon à écarter le ligand L du métal M et permettre à la polymérisation de s'effectuer. Sans que la présente explication ne constitue en rien une limitation à la portée de la présente demande, il semble que l'éloignement du ligand, en permettant à l'oléfine de s'approcher du métal M, joue un rôle important dans le mécanisme de polymérisation catalytique.

Ainsi, dans le cadre de la présente demande, lorsqu'un catalyseur est représenté de sorte que son métal M, pouvant être Ni, Pd ou Pt, comporte une valence non attribuée représentée par un tiret comme dans — M, il faut comprendre que cette valence joue le rôle qui vient d'être expliqué, à savoir être comblée par un ligand L et être libérée du ligand pour la polymérisation.

Le catalyseur peut ne comprendre qu'un seul atome de métal M. Un tel catalyseur, dit monométallique, peut par exemple comprendre la structure représentée par la formule (1)

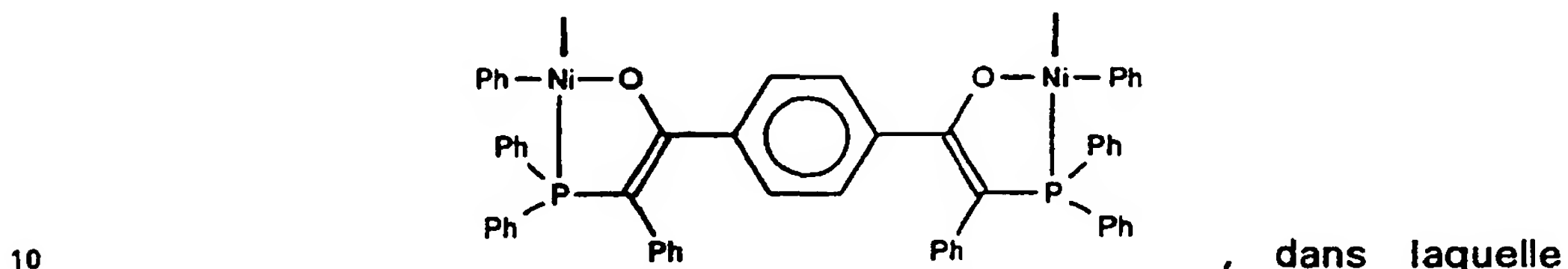


dans laquelle les radicaux R^1 , R^2 , R^3 , R^4 et R^5 , pouvant être identiques ou différents peuvent être choisis parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, alkylaryles, arylalkyles, les halogènes, le radical hydroxyle, les radicaux alkoxydes, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ dans lequel R' représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone, $-\text{SO}_3\text{Y}$ dans lequel Y est choisi parmi Li, Na, K, NH_4^+ , NR''_4^+ dans lequel R'' représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone, E, M et X ayant les significations précédemment données, la valence non attribuée reliée à M, représentée par un tiret dans la formule ci-dessus, pouvant être comblée par un ligand L pour faciliter la mise en oeuvre du catalyseur comme cela a déjà été expliqué.

Le ou les enchaînement(s) du type $\text{E} - \text{M} - \text{X}$ du catalyseur peuvent être tel que M soit un atome de nickel, E soit un atome d'oxygène et X soit un atome de phosphore.

De préférence, le catalyseur comprend au moins deux enchaînements $\text{E} - \text{M} - \text{X}$.

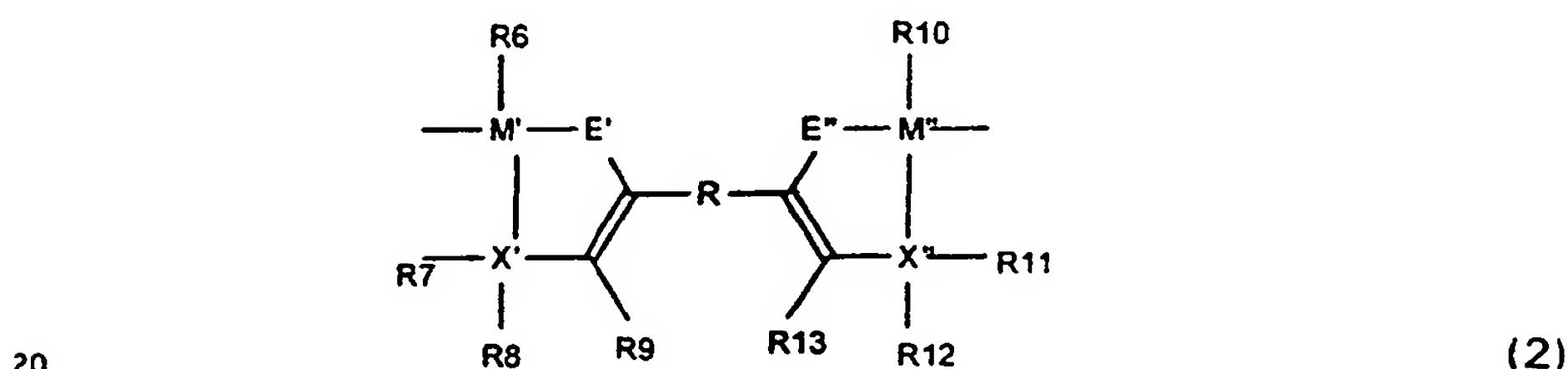
De préférence, les enchaînements $E - M - X$ sont séparés les uns des autres par des atomes intermédiaires liés entre eux par des liaisons covalentes ou de coordination, le nombre minimal d'atomes entre deux atomes M allant de préférence de 6 à 42. Par «nombre minimal d'atomes entre deux atomes M», on entend le nombre minimal d'atomes que l'on rencontre dans la molécule du catalyseur lorsque l'on passe de l'un des atomes M à l'autre des atomes M en suivant les liaisons atome par atome. A titre d'exemple, si le catalyseur comprend la structure :



Ph représente un radical phényle, le nombre minimal d'atomes entre les atomes Ni est de 8 (ce qui correspond à l'enchaînement : $-O - C - C - C - C - O -$) car il n'est pas possible de rencontrer moins de 8 atomes lorsque l'on passe du premier Ni au second Ni.

15 Le catalyseur peut ne comprendre que deux atomes M dans sa structure.

Le catalyseur peut par exemple être l'un de ceux représentés par la formule (2) suivante :



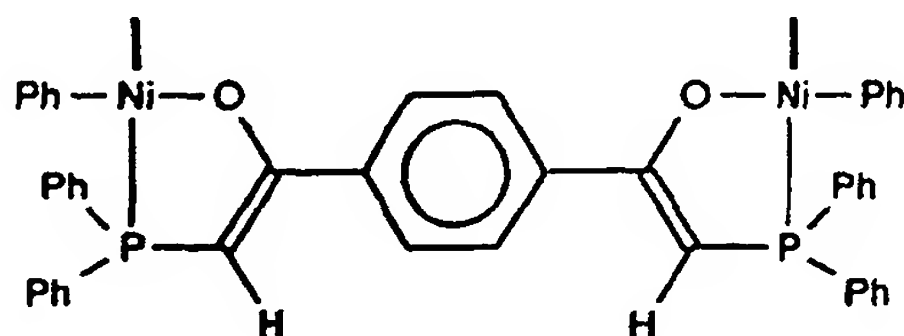
dans laquelle les radicaux $R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ et R^{13} , pouvant être identiques ou différents, peuvent être choisis dans la même liste de radicaux que R^1 à R^5 ci-dessus, $E' - M' - X'$ et $E'' - M'' - X''$ étant deux enchaînements de type $E - M - X$ et peuvent être identiques ou différents, R étant un radical bivalent.

Le radical R peut être choisi parmi les radicaux hydrocarbonés bivalents comprenant par exemple 2 à 38 atomes de carbone comme les radicaux alkylène, alcenylène, arylène, cycloalkylène, bicycloalkylène, alkylarylène. Le radical R peut également être un radical $1,1' -$

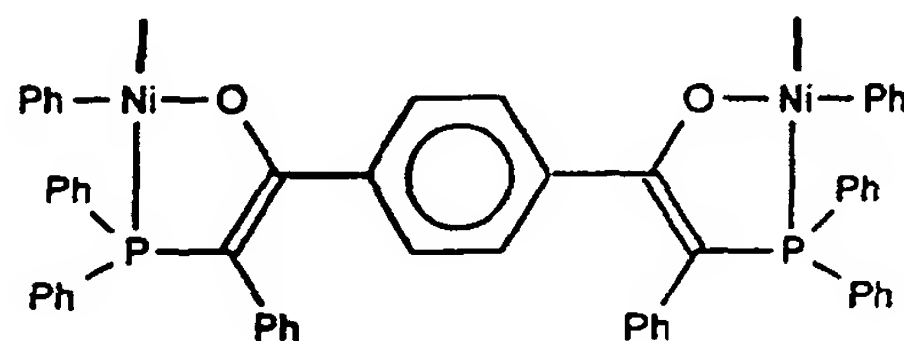
30

ferrocénylène pouvant être substitué, par exemple par un ou deux radicaux monovalents comme —C(O)OR' ou $\text{—SO}_3\text{Y}$, R et Y ayant les significations déjà données.

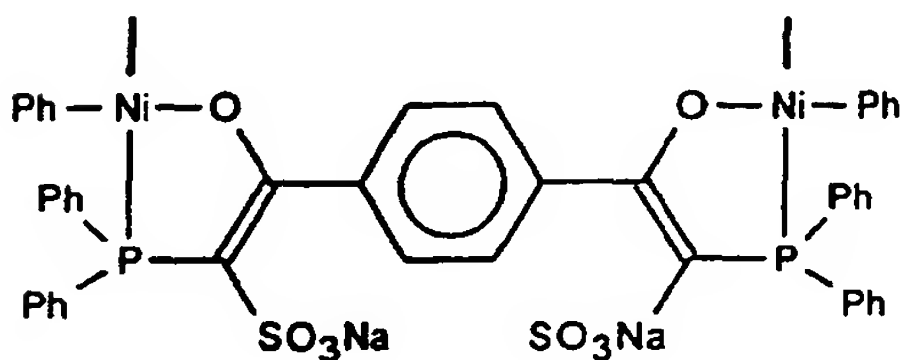
A titre d'exemples, le catalyseur peut être l'un de ceux
5 comprenant les structures ci-dessous :



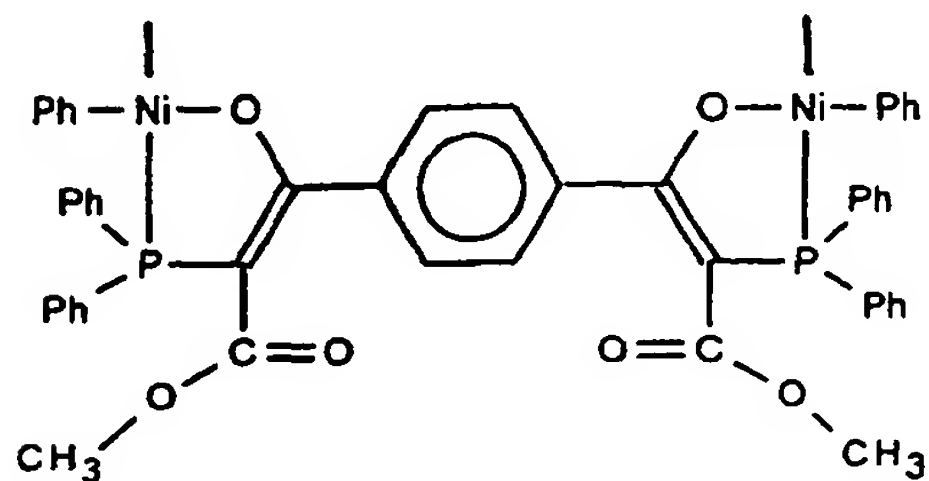
10

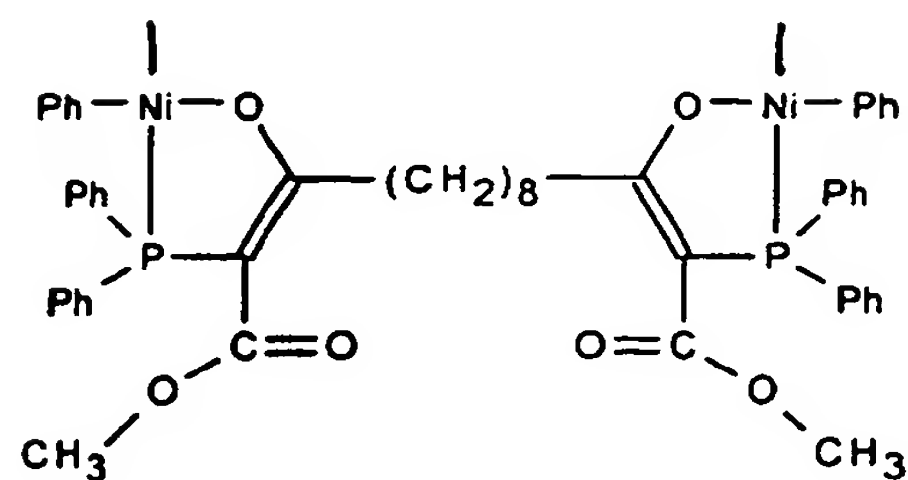


15

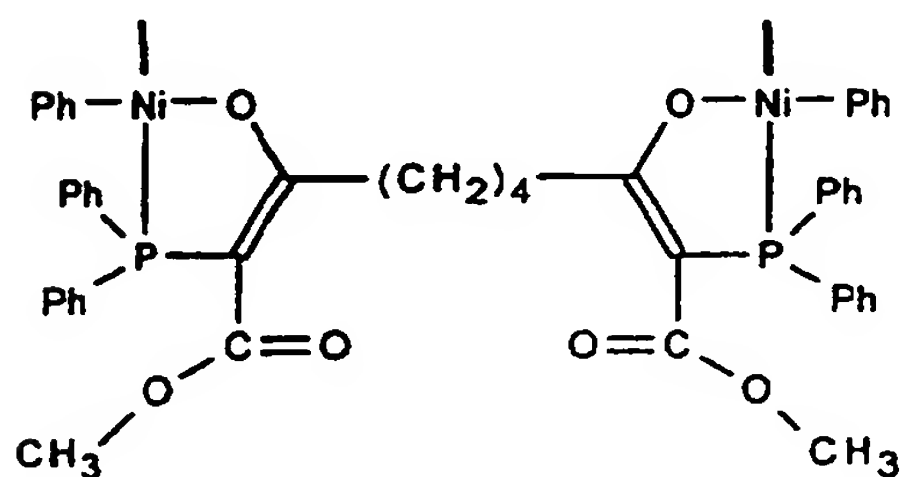


20

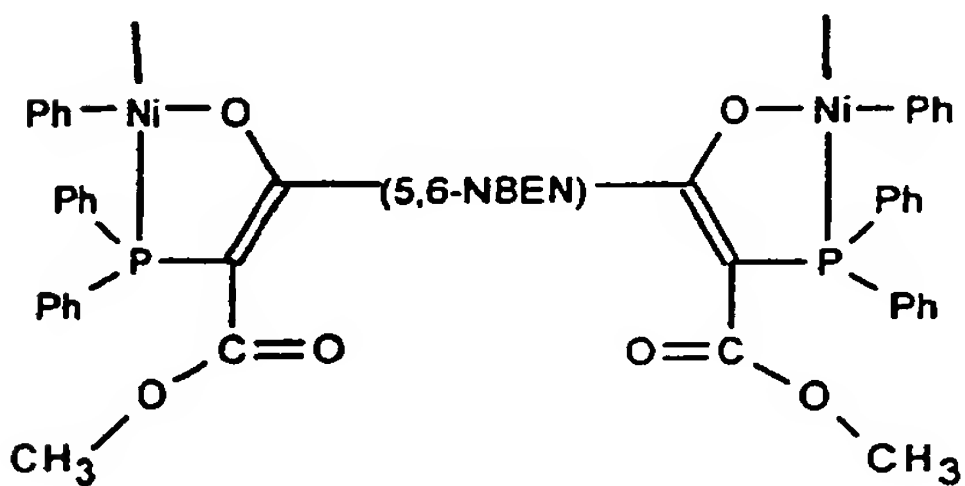




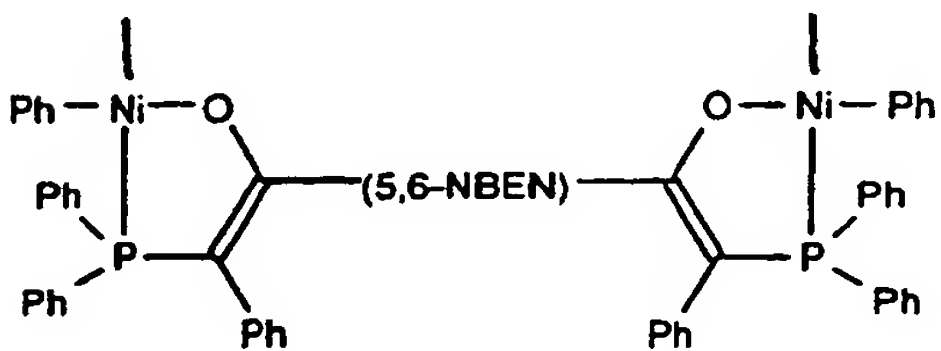
5



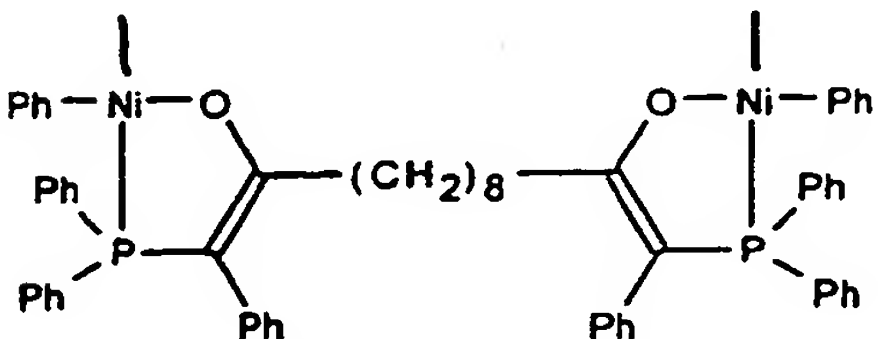
10

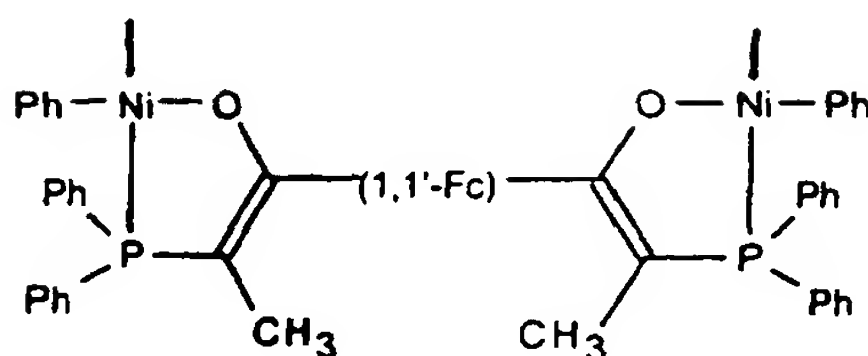


15



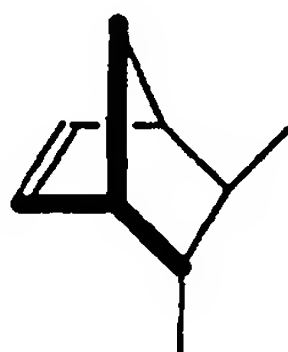
20





5

dans lesquels Ph représente un radical phényle, —(5,6—NBEN)— représente un radical 5,6—bicyclo[2,2,1]heptène-2, c'est-à-dire pouvant être représenté par :



10

et —(1,1'—Fc)— représente un radical 1,1'—ferrocénylène.

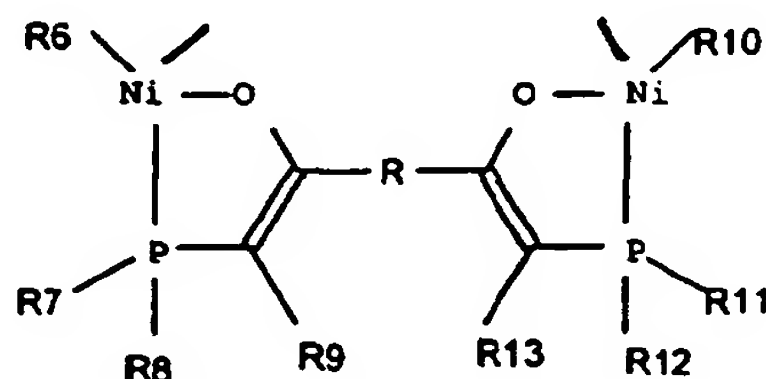
De façon à mieux préserver l'intégrité et donc l'efficacité du catalyseur lors de son stockage avant utilisation en polymérisation, il convient de complexer les atomes de métal M par un ligand L de façon à protéger par encombrement stérique lesdits atomes M. Une telle protection est recommandée pour minimiser les risques de réduction de l'atome M pouvant se traduire par une baisse ou une perte d'activité du catalyseur.

Lors de l'utilisation du catalyseur en polymérisation, il convient d'écarter le ligand L du ou des atomes M, de façon à ce que ces derniers puissent jouer leur rôle dans l'activation de la réaction de polymérisation. Le ligand peut être écarté avant la polymérisation et même ne pas être introduit dans le milieu de polymérisation. Il peut cependant être laissé dans le milieu de polymérisation et même être introduit dans le milieu de polymérisation sous forme complexée avec le catalyseur, dès lors que ledit milieu contient un composé "captureur" (scavenger en anglais) capable de se complexer ou de se combiner de toute façon appropriée avec le ligand, de manière à libérer les atomes de métal M de leur complexation et ainsi de faciliter la polymérisation. Le composé captureur doit former une liaison suffisamment forte avec le ligand pour que ce dernier libère le catalyseur. Il est généralement possible de faire intervenir

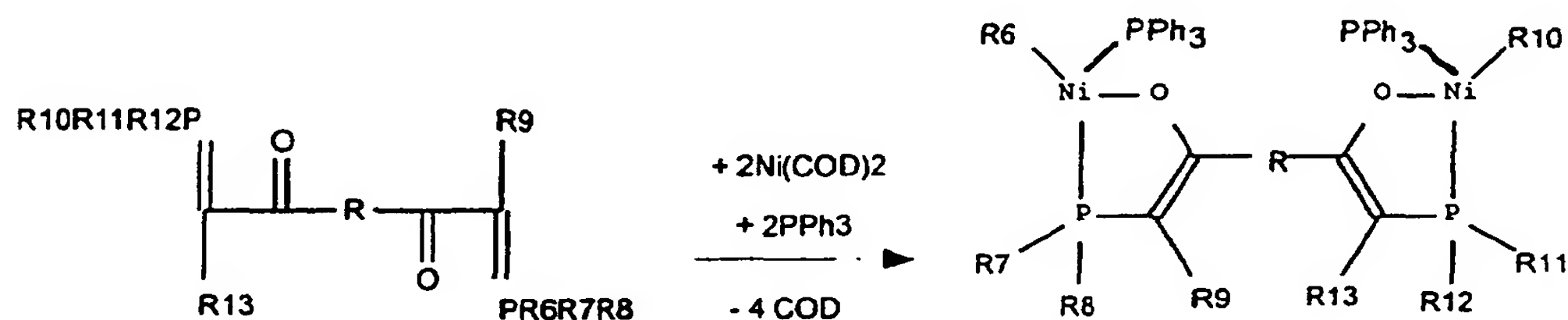
le ligand dès la synthèse du catalyseur, de sorte que la formation du catalyseur ait lieu sous forme complexée avec le ligand.

Ainsi, par exemple, dans le cas des catalyseurs bimétalliques répondant à la formule

5



dans laquelle les radicaux R et R⁶ à R¹³ ont les significations déjà données dans le cadre de la formule (2), lesdits catalyseurs peuvent être réalisés par réaction d'un bis(ceto- α -ylure) sur un composé de nickel (O) en présence de triphénylphosphine (PPh₃) jouant le rôle de ligand, suivant le schéma réactionnel suivant :



15

COD représentant un radical cis,cis-1,5cyclooctadiène et Ph représentant un radical phényle.

Le catalyseur est donc obtenu par cette synthèse sous forme complexée, chaque molécule de catalyseur étant complexée par deux molécules de triphénylphosphine.

Dans le cadre plus large de la présente demande, on peut généralement utiliser comme ligand un composé choisi parmi les phosphines de formule PR¹⁴ R¹⁵ R¹⁶ dans laquelle R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, pouvant être identiques ou différents peuvent représenter des radicaux alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle, ou parmi les oxydes de phosphine, les éthers, esters, nitriles, cétones, amines, la pyridine, les pyridines substituées, les alcools.

Le composé "captureur" peut par exemple être choisi parmi les oxydes d'amine, les hydroperoxydes organiques, le peroxyde d'hydrogène les complexes de métaux des colonnes 8, 9 et 10 du tableau périodique

des éléments selon la nouvelle notation telle que définie dans le Handbook of Chemistry and Physics, 75ème édition, 1994-1995, comme par exemple le bis(1,5-cyclooctadiène)nickel(0), le (tetrakis(éthylène)- μ -dichlorodirhodium, le bis(éthylène)acétylacétonerhodium (I), le
5 bis(acétonitrile)palladium (II), le tetracarbonylnickel ou le triéthylènenickel.

Si le catalyseur est introduit dans le milieu de polymérisation sous forme complexée avec un ligand, le composé captureur doit être introduit dans le milieu de polymérisation en quantité suffisante pour libérer le catalyseur du ligand. Généralement, le composé captureur peut être
10 introduit dans le milieu de polymérisation à raison de 0,1 à 100 moles par mole de métal M apporté par le catalyseur.

Si le milieu de polymérisation ne comprend que la phase aqueuse comme phase liquide, il est préférable que le catalyseur et l'éventuel composé "captureur" soient solubles dans ladite phase aqueuse. Dans ce
15 cas, il est possible d'introduire dans la phase aqueuse un tiers corps organique favorisant la solubilisation du catalyseur et/ou de l'éventuel composé "captureur" dans ladite phase aqueuse, pour le cas où cela serait nécessaire de façon à obtenir la solubilisation complète du catalyseur et/ou de l'éventuel composé "captureur" dans la phase
20 aqueuse.

Un tel tiers corps organique est donc soluble dans la phase aqueuse et peut généralement être un alcool comme le méthanol ou une cétone comme l'acétone. Un tel tiers corps peut être introduit dans la phase aqueuse par exemple à raison de 5 à 15 % en poids.

25 Si le catalyseur ne peut pas être entièrement dissous dans la phase aqueuse, il est possible d'ajouter au milieu une phase organique liquide solubilisant suffisamment le catalyseur pour que ce dernier soit entièrement solubilisé dans le milieu de polymérisation, le cas échéant partiellement dans la phase aqueuse et partiellement dans la phase
30 organique liquide.

Généralement, le catalyseur est entièrement solubilisé dans une phase organique liquide avant la polymérisation.

Il est possible d'introduire une phase organique liquide dans le milieu de polymérisation même si le catalyseur est entièrement
35 solubilisable dans la phase aqueuse.

La phase organique liquide peut comprendre un solvant organique et/ou une oléfine à polymériser.

Au cours de la polymérisation, le milieu de polymérisation comprend la phase aqueuse liquide, une phase solide constituée par le polymère solide issu de la polymérisation, et comprend également, suivant l'état physique de l'oléfine à polymériser, au moins une autre phase gazeuse et/ou une autre phase liquide. Si une oléfine à polymériser est liquide dans les conditions de température et de pression de la polymérisation, cette oléfine pourra faire partie d'une phase organique liquide distincte de la phase aqueuse liquide. Une telle phase organique liquide peut également comprendre un solvant organique de ladite oléfine.

10 Les constituants de l'éventuelle phase organique liquide sont suffisamment insolubles dans l'eau pour que, compte tenu de sa quantité mise en jeu, la phase aqueuse contienne toujours plus de 30 % d'eau.

Le solvant organique peut être choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques saturés, alicycliques saturés, aromatiques, comme par exemple l'isobutane, le butane, le pentane, l'hexane, l'heptane, l'isododécane, le cyclohexane le cycloheptane, le méthylcyclohexane, le méthylcycloheptane, le toluène, l'orthoxylène, le paraxylène.

Le solvant organique peut également être choisi parmi les alcools et peut être un monoalcool ou un diol, comprenant par exemple 5 à 20 atomes de carbone.

Le solvant organique peut être un éther comprenant par exemple 3 à 15 atomes de carbone, comme par exemple le tétrahydrofurane ou le dioxane.

Le solvant organique peut être un ester comprenant par exemple de 2 à 15 atomes de carbone, comme par exemple l'acétate d'éthyle ou de butyle ou de vinyle, ou l'acrylate de méthyle.

Pour le cas où le milieu de polymérisation comprend deux phases liquides distinctes, celles-ci peuvent par exemple être en présence de façon à ce que la phase différente de la phase aqueuse représente 1 à 50 % du volume de la phase aqueuse.

La phase aqueuse peut comprendre au moins 40 %, voire au moins 50 %, voire au moins 60 %, voire au moins 70 %, voire au moins 80 % en poids d'eau.

La phase aqueuse peut comprendre sous forme solubilisée un composé organique pouvant être un alcool ou une cétone ou un diol tel qu'un glycol, par exemple l'éthylène glycol, ou tel le propane diol ou le butane diol. Ce composé organique peut avoir pour fonction d'augmenter la solubilité de l'oléfine à polymériser dans la phase aqueuse.

Le catalyseur est généralement solubilisé dans au moins une phase liquide avant polymérisation, à raison de 0,1 micromole à 2 moles par litre, et de préférence de 1 micromole à 0,1 mole par litre.

De préférence, l'éventuel composé captureur est solubilisé au moins partiellement, et, de manière encore préférée, totalement, dans une ou plusieurs phases liquides du milieu de polymérisation. Pour le cas de la présence d'au moins une phase organique liquide, le composé captureur sera suivant sa nature et donc son affinité pour l'une ou l'autre des phases liquides, solubilisé de façon prépondérante dans la phase aqueuse ou de façon prépondérante dans la phase organique liquide.

Le milieu de polymérisation est de préférence agité. L'agitation est de préférence suffisante pour répartir les différentes phases de façon uniforme dans le réacteur.

Au moins un agent dispersant peut être ajouté au milieu de polymérisation. Un tel agent dispersant peut en particulier être utilisé lorsque le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide, auquel cas il aide à la dispersion de ladite phase organique liquide sous forme de gouttelettes entourées par la phase aqueuse continue. Dans ce cas, et pour le cas où le catalyseur a été principalement solubilisé dans la phase organique liquide, la polymérisation se déroule principalement dans les gouttelettes, ces dernières présentant généralement un diamètre moyen compris entre 100 μ m et 3 millimètres. Un tel procédé est similaire au procédé dit de "polymérisation radicalaire en suspension" sauf qu'il n'est pas radicalaire.

L'agent dispersant peut être l'un de ceux connus pour avoir cette fonction, comme par exemple un alcool polyvinylique, la méthycellulose, une gélatine, le kaolin, le sulfate de barium, l'hydroxyapatite, le silicate de magnésium, le phosphate tricalcique, ou une combinaison de plusieurs de ces agents dispersants.

L'agent dispersant peut être introduit dans le milieu de polymérisation jusqu'à 10 % en poids par rapport au poids d'eau utilisé et de préférence de 0,01 % à 5 % en poids par rapport au poids d'eau utilisé.

Au moins un agent émulsifiant peut être ajouté au milieu de polymérisation. L'usage d'un tel agent émulsifiant est en particulier recommandé lorsque l'on souhaite que la polymérisation mène à un latex, c'est-à-dire à un ensemble de particules de polymère présentant un diamètre moyen en nombre inférieur à 1 micromètre, lesdites particules

étant dispersées dans la phase aqueuse. Lorsqu'un agent émulsifiant est utilisé, il n'est généralement pas nécessaire que le milieu de polymérisation contienne un agent dispersant.

A titre d'agent émulsifiant, on peut utiliser l'un quelconque des agents tensio-actifs connus qu'ils soient anioniques, non-ioniques ou même cationiques. En particulier, on peut choisir l'agent émulsifiant parmi les anioniques tels que les sels de sodium ou de potassium d'acides gras, notamment le laurate de sodium, le stéarate de sodium, le palmitate de sodium, l'oléate de sodium, les sulfates mixtes de sodium ou de potassium et d'alcool gras, notamment le laurylsulfate de sodium, les sels de sodium ou de potassium d'esters sulfosucciniques, les sels de sodium ou de potassium des acides alkylarylsulfoniques, notamment le dodécylbenzène sulfonate de sodium, et les sels de sodium ou de potassium de monosulfonates de monoglycérides gras, ou encore parmi les tensio-actifs non ioniques tels que les produits de réaction entre l'oxyde d'éthylène et les alkylphénols. On peut bien entendu utiliser des mélanges de tels agents tensio-actifs.

L'agent émulsifiant peut être introduit dans le milieu de polymérisation jusqu'à 10 % en poids par rapport au poids d'eau, et de préférence de 0,01 % à 5 % en poids par rapport au poids d'eau.

Dans un tel procédé comprenant un agent émulsifiant et pour le cas où il comprend une phase organique liquide, le catalyseur ayant été principalement solubilisé dans ladite phase organique liquide, l'agent émulsifiant étant en quantité supérieure à la concentration micellaire critique, la polymérisation se déroule dans les gouttelettes de phase organique liquide, lesquelles présentent généralement un diamètre moyen compris entre 1 μm et 1000 μm , et dans les micelles lesquelles présentent généralement un diamètre moyen compris entre 1 nanomètre et 100 nanomètres. Un tel procédé est similaire au procédé dit de "polymérisation radicalaire en émulsion" sauf qu'il n'est pas radicalaire. Lorsque dans un tel procédé, on augmente la concentration en agent émulsifiant, on augmente l'importance relative de la polymérisation se déroulant dans les micelles et l'on favorise la formation d'un latex en fin de polymérisation. Dans le cas de la présence d'une phase organique liquide, lorsque la quantité d'agent émulsifiant est telle que toute la phase organique liquide est présente dans les micelles, le procédé est similaire au procédé dit de "polymérisation radicalaire en microémulsion" sauf que la polymérisation n'est pas radicalaire.

Pour le cas où le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide et un agent émulsifiant il est possible d'ajouter au milieu un co-tensio-actif comme on le fait pour les procédés de polymérisation en miniémulsion. Un tel co-tensio-actif présente généralement une solubilité dans l'eau inférieure à $1 \cdot 10^{-3}$ mole par litre à 20°C . Un tel co-tensio-actif peut par exemple être l'hexadécane ou l'alcool céthylique. Il peut être présent jusqu'à 10 % en poids par rapport au poids d'eau et de préférence le rapport de la masse d'agent émulsifiant sur celle de co-tensio-actif va de 0,5 à 2. La présence de ce co-tensio-actif permet, grâce également à un cisaillement suffisant du milieu, l'obtention de gouttelettes de phase organique liquide inférieures à $1 \mu\text{m}$ et favorise la formation d'un latex en fin de polymérisation. Le cisaillement suffisant peut par exemple être obtenu par ultrasons ou par un homogénéisateur (comme un appareil du type ultraturax ou diax 600 de la société Heidolph). Une fois obtenue la taille caractéristique ($< 1 \mu\text{m}$) des gouttelettes, l'agitation peut être poursuivie avec un cisaillement moins vigoureux, du type des cisaillements utilisés pour les procédés de polymérisation en suspension.

Pour le cas où un solvant organique a été utilisé, celui-ci peut, si cela est souhaité, être éliminé par évaporation.

Le procédé selon l'invention mène à des particules de polymère dont le diamètre peut aller de 10 nanomètres à 5 millimètres.

Pour le cas où la polymérisation comprend un agent émulsifiant, un latex est obtenu. A l'issue de la polymérisation réalisée en présence d'un agent émulsifiant, le latex contient éventuellement des particules ayant tendance à décanter et il peut être souhaité de procéder à une séparation par exemple par filtration de façon à éliminer ces particules ne faisant pas partie du latex.

Les conditions de polymérisation, à savoir quantité des ingrédients dans le milieu de polymérisation et degré de conversion de monomère en polymère, peuvent être adaptées de façon à ce que le latex présente un taux de solide allant de 0,1 à 50 % en poids.

L'oléfine destinée à être polymérisée est introduite sous agitation suffisante du milieu de polymérisation, par exemple une agitation allant de 10 à 10 000 révolutions par minute. L'oléfine peut être introduite sous forme liquide ou gazeuse, suivant son état physique.

La polymérisation peut avoir lieu entre 0 et 300°C et de préférence entre 25 et 200°C, à une pression totale absolue allant de 1 à 200 bars et de préférence de 1 à 100 bars.

Pour le cas où seul l'éthylène est polymérisé, un homopolyéthylène haute densité est obtenu. La polymérisation de l'éthylène avec au moins une autre oléfine que l'éthylène mène à l'obtention d'un polymère de l'éthylène de plus faible densité que l'homopolyéthylène haute densité précédemment évoqué. Suivant la quantité et la nature du ou des comonomère(s) de l'éthylène il est donc possible d'obtenir un polymère de l'éthylène haute densité (polyéthylène haute densité), ou un polymère de l'éthylène moyenne densité (polyéthylène moyenne densité), voire, à fort taux de comonomère, un polymère de l'éthylène basse densité (polyéthylène basse densité).

Comme cela est d'usage pour les polymères de l'éthylène, on entend par "haute densité" le fait que la densité soit supérieure à 0,940, par moyenne densité le fait que la densité aille de 0,925 à 0,940 et par basse densité le fait que la densité soit inférieure à 0,925.

La polymérisation peut donc mener à un latex d'un polymère d'au moins une oléfine, c'est-à-dire à un polymère comprenant des unités polymérisées d'au moins une oléfine, le cas échéant avec d'autres unités de monomère polymérisé. En particulier, si au moins une oléfine est l'éthylène, un latex d'un polymère de l'éthylène peut être obtenu.

Le procédé selon l'invention peut donc mener à un latex d'un polymère de l'éthylène haute densité ou à un latex d'un polymère de l'éthylène moyenne densité, voire d'un polymère de l'éthylène basse densité.

Dans le cadre de la présente demande, le terme polymère doit être pris dans son sens général, de sorte qu'il recouvre les homopolymères, copolymères, interpolymères et mélanges de polymères. Le terme polymérisation doit également être pris dans un sens général équivalent.

L'ensemble des oléfines comprend celui des α -oléfines. Comme oléfines, on peut citer l'éthylène, le propylène, le cyclopentène, le 1-héxène, le 3-méthyl-1-pentène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1,4-hexadiène, le 1,9-décadiène, le 1-octène, le 1-décène. L'ensemble des oléfines inclut également les composés de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{G}$ dans laquelle n représente un nombre entier allant de 2 à 20, et G représente un radical pouvant être choisi dans la liste suivante : —OH, —CHOHCH₂OH, —OT, —CF₃, —COOT, —COOH, —Si(OH)₃, —Si(OT)₃,

T représentant un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

Le procédé selon l'invention peut être mené en discontinu (batch en anglais), en semi continu ou en continu.

5 Dans les exemples, on a utilisé les abréviations suivantes :

Mw : masse moléculaire moyenne en poids,

Mn : masse moléculaire moyenne en nombre.

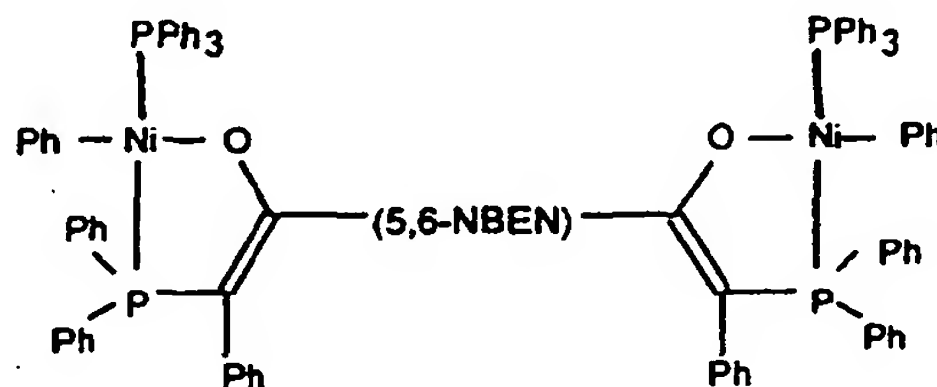
Dans les exemples, les tailles de particules étaient mesurées par fractionnement hydrodynamique sur capillaire ("Column hydrodynamic
10 fractionnement" en anglais) à l'aide d'un appareil CHDF 2000 de la société Matec Applied Sciences.

PREPARATION D'UN CATALYSEUR A :

Dans un réacteur en verre double-enveloppe muni d'un système d'agitation mécanique et d'une régulation de température, on introduit
15 sous atmosphère d'azote 120 ml de toluène, puis 10 millimoles de triphénylphosphine, puis 10 millimoles de bis(cis,cis-1,5 cyclooctadiène)nickel (0) et 5 millimoles de exo, endo-2,3-bis[2-phényl-2-(triphénylphosphoranylidène)acétyl]bicyclo[2,2,1]heptène-5, le réacteur étant maintenu à 0°C. On laisse le réacteur revenir à la température
20 ambiante en 30 min, on laisse sous agitation pendant 18 heures à température ambiante, puis 1 heure à 50°C. Après retour à la température ambiante, on ajoute 150 ml de n-heptane, ce qui se traduit par une précipitation du catalyseur, sous forme complexée par la triphénylphosphine. Ce catalyseur est filtré et lavé par 3 fois 40 ml de n-
25 heptane et séché à la température ambiante sous vide.

Ce catalyseur, exo, endo-[1,1'-bis{1-(diphénylphosphino)-1-phénylméthylène}bicyclo[2,2,1]heptène-2-endiméthylenolato-2,3-O,P;O',P'-bis(triphenylphosphino)diphényldinickel (II), présente la structure développée suivante :

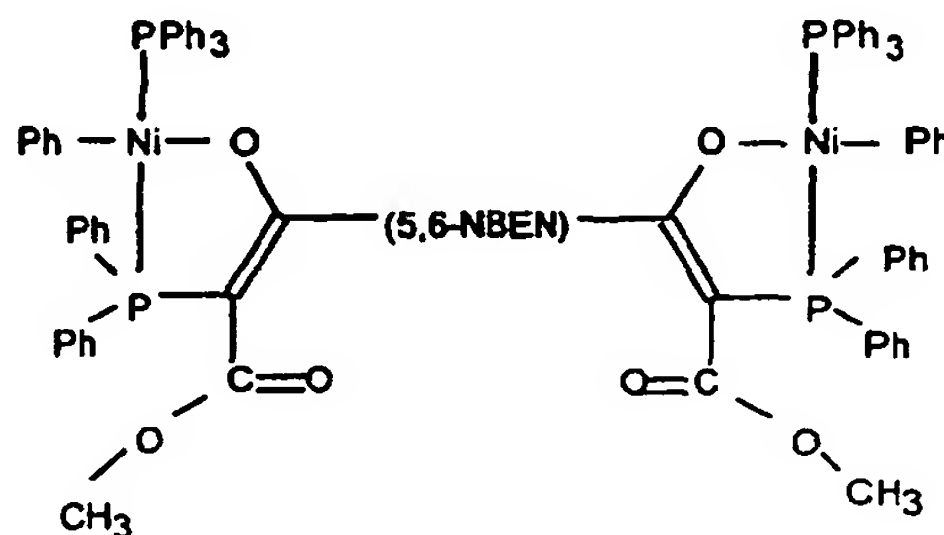
30



dans laqu lle (5,6-NBEN) représente un radical 5,6-bicyclo[2,2,1]heptène-2, et Ph représente un radical phényle.

PREPARATION D'UN CATALYSEUR B :

On procède comme pour la préparation du catalyseur A, sauf que l'on utilise 5 millimoles de exo, endo-2,3-bis[2-méthoxycarbonyl-2-(triphenylphosphoranylidène)acétyl]bicyclo(2,2,1)heptène-5, à la place des 5 millimoles de exo, endo-2,3-bis[2-phényl-2-(triphenylphosphoranylidène)acétyl]bicyclo[2,2,1]heptène-5. Ce catalyseur, exo, endo-[1,1'-bis{1-(diphénylphosphino)-1-méthoxycarbonylméthylène}bicyclo[2,2,1]heptène-2-endiméthylénolato-2,3-O,P;O',P'-bis(triphenyl-phosphino)diphényldi nickel (II), présente la structure suivante :



dans laquelle (5,6-NBEN) représente un radical 5,6 bicyclo[2,2,1]heptène-2, et Ph représente un radical phényle.

PREPARATION D'UN CATALYSEUR C :

Dans un réacteur en verre double-enveloppe muni d'un système d'agitation mécanique et d'une régulation de température, on introduit sous atmosphère d'azote 400 ml de toluène, 10 millimoles de bis(cis,cis-1,5cyclooctadiène)nickel (0) et 10 millimoles de methyl(tricyclo-[3,3,1,1^{3,7}]decyltriphenylphosphoranylideno)acétate, le réacteur étant maintenu à 0°C. On laisse le réacteur revenir à la température ambiante en 30 minutes et on laisse sous agitation pendant 24 heures à température ambiante. La température est ensuite portée à 50°C et on procède à une évaporation sous vide. Le résidu rouge foncé récupéré est dissous dans 100 ml de toluène, et 400 ml d'heptane sont ensuite ajoutés. La température du mélange est abaissée à 0°C et maintenue ainsi pendant 4 heures. Le précipité obtenu, [1-(diphénylphosphino)-2-methoxy]tricyclo-[3,3,1,1^{3,7}]decanéthylénolato-O,P-(triphenylphosphino)-phénylnickel(II) est filtré puis lavé avec 2 fois 25 ml d'heptane et séché sous vide à température ambiante. On récupère 4.4 g de catalyseur.

EXEMPLE 1**HOMOPOLYMERISATION DE L'ETHYLENE :**

Dans 45 ml de toluène, on dissout sous agitation et à température ambiante 250 mg de catalyseur A et 650 mg de bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiène)nickel (0). Cette solution est placée dans un réacteur métallique de 2 500 ml chauffé à 62°C contenant 2 000 ml d'une solution de 3 g/l de dodécylsulfate de sodium (SDS) dans l'eau. Ce mélange est placé sous agitation à 1 000 révolutions par minute. Après 2 minutes, on introduit de l'éthylène sous forme vapeur de manière à obtenir dans le réacteur une pression totale de 28 bars. Après trois heures de polymérisation à 62°C, la pression dans le réacteur est descendue à 16 bars et le réacteur est ramené à la température ambiante. Après avoir éliminé l'éthylène restant, le produit de la polymérisation est filtré, et le gâteau restant sur le filtre est lavé à l'eau et séché en étuve vers 80°C pendant 15 heures. Après séchage, on récupère sur le filtre 120 g de polyéthylène qui possède les caractéristiques suivantes : $M_w = 102\,400$ g/mol, $M_n = 3\,413$ g/mol. Le filtrat est composé de particules de polyéthylène en suspension dans l'eau formant un latex. Le taux de solide est 1,2 % en poids, soit 22 g de polyéthylène sous forme de latex. Les particules de polyéthylène du latex présentent un diamètre moyen en nombre de 138 nm.

20

EXEMPLE 2

HOMOPOLYMERISATION DE L'ETHYLENE :

On procède de la même façon que dans l'exemple 1 sauf que l'on remplace les 250 mg de catalyseur A par 45 mg de catalyseur B, que l'on utilise 200 mg de bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiène)nickel au lieu de 650 mg que l'on dissout dans 40 ml de toluène au lieu de 45 ml. La polymérisation est réalisée à 65°C. La pression initiale d'éthylène dans le réacteur est de 36 bars. Après trois heures de polymérisation, elle est descendue à 17 bars. On récupère 156 g de polyéthylène sur le filtre qui possède les caractéristiques suivantes : $M_w = 26\,150$ g/mol, $M_n = 1\,560$ g/mol et $M_w/M_n = 16,8$. Le filtrat est un latex avec un taux de solide de 1,2 % en poids, soit 22 g de polyéthylène sous forme de latex.

30

EXEMPLE 3

Dans un tube de Schlenck de 2,5 l, on introduit 2 l d'eau permutée dans laquelle on fait barboter de l'azote pendant 12 h de façon à éliminer l'oxygène. On prélève 200 ml de cette eau que l'on introduit dans un tube de Schlenck de 300 ml avec 6 g de lauryl sulfate de sodium (SLS) et l'on fait barboter de l'azote pendant 2 h.

Le contenu du deuxième tube de Schlenck est réintroduit dans le premier tube. Le tout est ensuite placé, toujours sous atmosphère d'azote, dans un réacteur métallique de 6 l muni d'une agitation mécanique et maintenue à 45 °C.

5 Dans un tube de Schlenck de 200 ml, on introduit 160 mg de catalyseur A et 320 mg de bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiène)nickel, sous forme pulvérulente puis, 50 ml de toluène. Le tout est agité pendant 1 minute à température ambiante puis introduit dans le réacteur métallique.

Le réacteur est placé sous 15 bars d'éthylène, l'agitation est
10 maintenue à 750 révolutions par minute et la température portée à 65°C. Une fois cette température atteinte, la vitesse d'agitation est abaissée à 450 révolutions par minute, la pression d'éthylène est amenée à 20 bars et maintenue constante pendant toute la durée de la polymérisation.

Après 90 minutes à 20 bars, la température du réacteur est
15 abaissée à 20°C, et on procède à un dégazage lent en 20 minutes.

Le produit de la polymérisation est filtré et le gâteau restant sur le filtre est lavé à l'eau et séché en étuve vers 80°C pendant 15 heures. Après séchage, on récupère sur le filtre 35 g de polyéthylène telle que $M_w = 26\,000$ g/mol et $M_w/M_n = 21,8$.

20 Le filtrat est un latex présentant un taux de solide de 3 %. Le polyéthylène du latex est linéaire avec $M_w = 1\,600$ g/mol et $M_w/M_n = 4,5$.

EXEMPLE 4

Dans un tube de Schlenck de 2,5 l, on introduit 2 l d'eau
25 permutée dans laquelle on fait barboter de l'azote pendant 12 h. On prélève 200 ml de cette eau que l'on introduit dans un tube de Schlenck de 300 ml avec 6 g de laurylsulfate de sodium (SLS) et l'on fait barboter de l'azote pendant 2 h. On ajoute ensuite 3 ml d'hexadécane. Le contenu du deuxième tube de Schlenck est réintroduit dans le premier tube.

30 Dans un tube de Schlenck de 200 ml, on introduit 300 mg de catalyseur A et 600 mg de bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiène)nickel, sous forme pulvérulente, puis, 50 ml de toluène et l'on agite pendant 1 minute à température ambiante. Cette solution est additionnée à la phase aqueuse. Le tout est ensuite homogénéisé, toujours sous atmosphère
35 d'azote, au moyen d'un homogénéisateur ultraturax pendant 5 minutes à 1 500 révolutions par minute. La miniémulsion obtenue est introduite dans un réacteur métallique de 6 l muni d'une agitation mécanique et maintenu à 45°C.

Le réacteur est placé sous 2 bars d'éthylène et sa température est porté à 65°C avec une agitation de 400 révolutions par minute. Lorsque la température a atteint 65°C, la pression d'éthylène est portée à 20 bars et maintenue constante pendant 90 minutes.

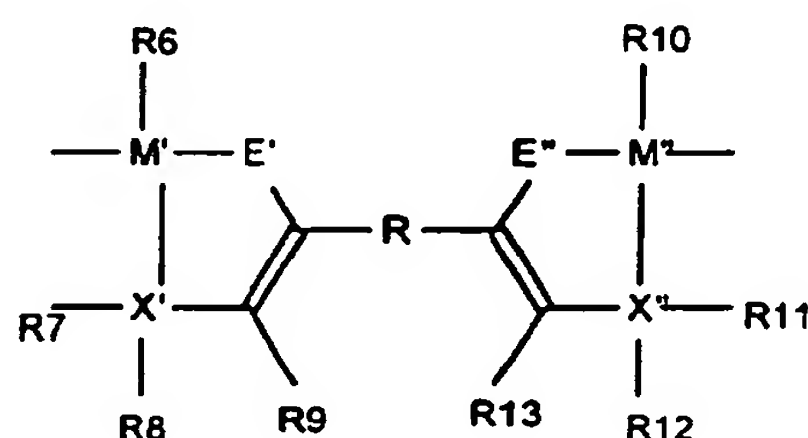
5 La température est ensuite abaissée à 20°C et le réacteur est dégazé progressivement en 20 minutes. On récupère 45 g de polymère sous la forme d'une dispersion qui sédimente lentement. Le polyéthylène obtenu est linéaire avec $M_w = 8700$ et $M_w/M_n = 12.8$.

EXEMPLE 5

10 On procède comme pour l'exemple 4 sauf que l'on utilise 76 mg de catalyseur C au lieu de 300 mg de catalyseur A, 181 mg de bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiène)nickel au lieu de 600 mg et sauf que le réacteur est maintenu à 50°C au lieu de 45°C lors de l'introduction de la miniémulsion. Après filtration, on récupère au-dessus du filtre 21,5 g de
15 polyéthylène de $M_w = 12\ 760$ et de $M_n = 1\ 080$. Un latex est obtenu sous le filtre. Ce latex présente un taux de solide de 0,9 % et contient 9,7 g de polyéthylène présentant un M_w de 11 680 et un M_n de 848.

REVENDICATIONS

1. Procédé de polymérisation d'au moins une oléfine en présence d'un catalyseur comprenant au moins un enchaînement $E - M - X$ dans lequel E représente un atome d'oxygène ou de soufre, M représente un atome de nickel ou de palladium ou de platine, X représente un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine, dans un milieu comprenant une phase aqueuse liquide continue, laquelle comprend plus de 30 % en poids d'eau.
2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le catalyseur présente au moins deux enchaînements $E - M - X$.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les enchaînements $E - M - X$ sont séparés les uns des autres de façon à ce que le nombre minimal d'atomes entre deux atomes M aille de 6 à 42.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le catalyseur comprend la structure :



(2)

- dans laquelle $E' - M' - X'$ et $E'' - M'' - X''$ sont deux enchaînements de type $E - M - X$, et dans laquelle les radicaux R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12 et R13, pouvant être identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, alkylaryles, arylalkyles, les halogènes, le radical hydroxyle, les radicaux alkoxydes, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ dans lequel R' représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone, $-\text{SO}_3\text{Y}$ dans lequel Y est choisi parmi Li, Na, K, NH_4^+ , NR''_4^+ dans lequel R'' représente un radical

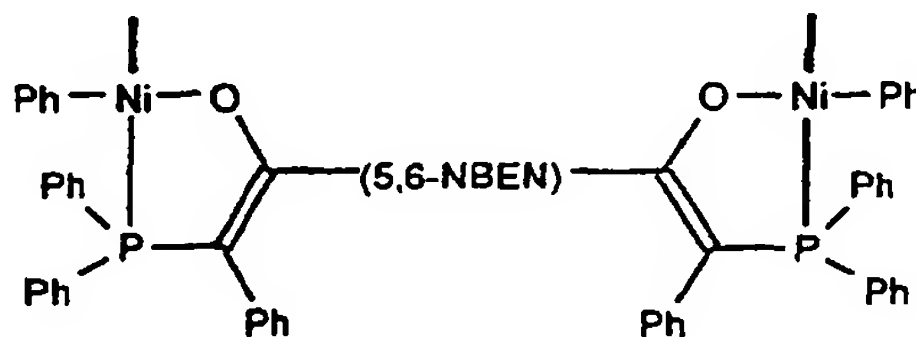
hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone, R étant un radical bivalent.

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que R est un radical hydrocarboné bivalent comprenant de 2 à 38 atomes de carbone.

6. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que R est un radical 1,1'-ferrocénylène, éventuellement substitué.

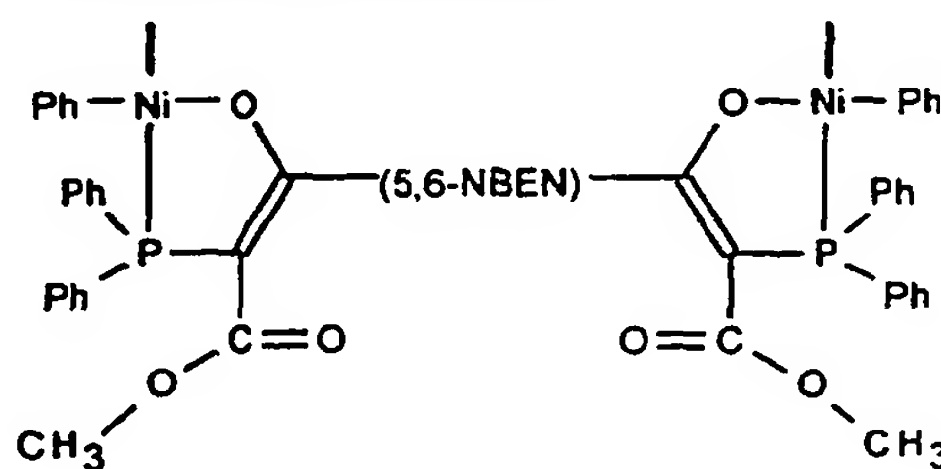
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que E est un atome d'oxygène, M est un atome de nickel et X est un atome de phosphore.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le catalyseur comprend la structure :



dans laquelle (5,6-NBEN) représente un radical 5,6-bicyclo[2,2,1]heptène-2 et Ph représente un radical phényle.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le catalyseur comprend la structure :



dans laquelle (5,6-NBEN) représente un radical 5,6-bicyclo[2,2,1]heptène-2 et Ph représente un radical phényle.

- 5 **10.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le catalyseur est mis en oeuvre sous forme complexée, chaque valence non attribuée de chaque métal étant comblé par un ligand, ce dernier étant ensuite écarté du catalyseur par un composé captureur pour permettre la polymérisation.
- 11.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le ligand est une phosphine.
- 10 **12.** Procédé selon la revendication 10 ou 11 caractérisé en ce que le composé captureur est le bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiène)nickel (0).
- 13.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la phase aqueuse est la seule phase liquide.
- 15 **14.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide.
- 20 **15.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le catalyseur est entièrement solubilisé dans une phase organique liquide avant la polymérisation.
- 16.** Procédé selon l'une des revendications caractérisé en ce que le milieu de polymérisation comprend un agent dispersant.
- 25 **17.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'agent dispersant est présent jusqu'à 10 % en poids par rapport au poids d'eau.
- 30 **18.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'agent dispersant est présent à raison de 0,01 à 5 % en poids par rapport au poids d'eau.
- 35 **19.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 caractérisé en ce que le milieu de polymérisation comprend un agent émulsifiant.

- 20.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'agent émulsifiant est présent jusqu'à 10 % en poids par rapport au poids d'eau.
- 5 **21.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'agent émulsifiant est présent à raison de 0,01 à 5 % en poids par rapport au poids d'eau.
- 10 **22.** Procédé selon l'une des revendications 19 à 21 caractérisé en ce que le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide, le catalyseur ayant été principalement solubilisé dans ladite phase organique liquide, l'agent émulsifiant étant en quantité supérieure à la concentration micellaire critique.
- 15 **23.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'agent émulsifiant est en quantité suffisante pour que la polymérisation se déroule essentiellement dans les micelles.
- 20 **24.** Procédé selon l'une des revendications 19 à 23 caractérisé en ce que le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide et un co-tensio-actif.
- 25 **25.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le co-tensio-actif présente une solubilité dans l'eau inférieure à $1 \cdot 10^{-3}$ mole par litre à 20°C.
- 30 **26.** Procédé selon la revendication 24 ou 25 caractérisé en ce que le co-tensio-actif est présent jusqu'à 10 % en poids par rapport au poids d'eau.
- 27.** Procédé selon l'une des revendications 24 à 26 caractérisé en ce que le rapport de la masse d'agent émulsifiant sur celle de co-tensio-actif va de 0,5 à 2.
- 35 **28.** Procédé selon l'une des revendications 19 à 27 caractérisé en ce qu'il mène à un latex, le cas échéant après une étape de filtration.

- 29.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le latex est un polyéthylène haute densité.
- 30.** Procédé selon la revendication 28 caractérisé en ce que le latex est un polyéthylène moyenne densité.
- 31.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 29 caractérisé en ce que seule l'éthylène est polymérisée.
- 32.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la phase aqueuse comprend au moins 50 % en poids d'eau.
- 33.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la phase aqueuse comprend au moins 80 % en poids d'eau.
- 34.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la polymérisation a lieu entre 25 et 200 °C.
- 35.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que au moins une oléfine est l'éthylène.
- 36.** Latex d'un polymère d'au moins une oléfine.
- 37.** Latex de polyéthylène haute densité.
- 38.** Latex de polyéthylène moyenne densité.
- 39.** Latex de polyéthylène basse densité.

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement
nationalFA 565381
FR 9812476

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée																
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes																	
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 26, 25 décembre 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 341060, TOMOV, A.; KURTEV, K.: "Binuclear Nickel-ylide complexes as effective ethylene oligomerization/polymerization catalysts" XP002107060 * abrégé *	1-39																
Y	& JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS, vol. 103, no. 2, - 1995 pages 95-103, ---	1-39																
Y	WO 97 17380 A (MINNESOTA MINING & MFG ;BROWN KATHERINE A (US); LAMANNA WILLIAM M) 15 mai 1997 * revendications; exemple 4 *	1-39																
X	EP 0 101 927 A (BAYER AG) 7 mars 1984 * page 8, ligne 7 - ligne 28; revendications; exemples *	1																
X	DE 44 35 404 A (HENKEL KGAA ;PULCRA SA (ES)) 11 avril 1996 * page 3, ligne 37 - ligne 41; revendications *	36,37																
X	DE 26 03 510 A (BASF AG) 4 août 1977 * revendications *	36,38,39																
A	PANCHENKO V N ET AL: "POLYMERIZATION OF ETHYLENE ON SUPPORTED CATALYSTS BASED ON ORGANIC CHELATE NICKEL COMPLEXES" POLYMER SCIENCE: SERIE A, vol. 37, no. 9, 1 septembre 1995, pages 867-873, XP000540700 * page 867 - page 873 *	1-35																
--- -/--																		
Date d'achèvement de la recherche 21 mai 1999		Examineur Kaumann, E																
<table border="0"><tr><td>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</td><td>T : théorie ou principe à la base de l'invention</td></tr><tr><td>X : particulièrement pertinent à lui seul</td><td>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure</td></tr><tr><td>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un</td><td>à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date</td></tr><tr><td>autre document de la même catégorie</td><td>de dépôt ou qu'à une date postérieure.</td></tr><tr><td>A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication</td><td>D : cité dans la demande</td></tr><tr><td>ou arrière-plan technologique général</td><td>L : cité pour d'autres raisons</td></tr><tr><td>O : divulgation non-écrite</td><td></td></tr><tr><td>P : document intercalaire</td><td>& : membre de la même famille, document correspondant</td></tr></table>			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention	X : particulièrement pertinent à lui seul	E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un	à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	autre document de la même catégorie	de dépôt ou qu'à une date postérieure.	A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication	D : cité dans la demande	ou arrière-plan technologique général	L : cité pour d'autres raisons	O : divulgation non-écrite		P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention																	
X : particulièrement pertinent à lui seul	E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure																	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un	à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date																	
autre document de la même catégorie	de dépôt ou qu'à une date postérieure.																	
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication	D : cité dans la demande																	
ou arrière-plan technologique général	L : cité pour d'autres raisons																	
O : divulgation non-écrite																		
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant																	

2

EPO FORM 1500 (03.92) (P4C13)

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP 0 393 751 A (ENIRICERCHE SPA) 24 octobre 1990 * revendications *	1-35
D,A	US 4 711 969 A (BEACH DAVID L ET AL) 8 décembre 1987 ----- 	1-35
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
<div>Date d'achèvement de la recherche</div> <div>21 mai 1999</div>		<div>Examineur</div> <div>Kaumann, E</div>
<div>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</div> <div>X : particulièrement pertinent à lui seul</div> <div>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</div> <div>A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général</div> <div>O : divulgation non-écrite</div> <div>P : document intercalaire</div> <div>T : théorie ou principe à la base de l'invention</div> <div>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.</div> <div>D : cité dans la demande</div> <div>L : cité pour d'autres raisons</div> <div>& : membre de la même famille, document correspondant</div>		